

Translation from German

German Patent Application DE 29 33 950 A1

(21) File No: 29 33 950.2-41

(22) Date of application: 22 August 1979

(43) Publication date: 12 March 1981

(71) Applicant: BASF AG, Ludwigshafen

(72) Inventors: *see original document*

(54) Supported catalysts for the production of ethylene oxide

Patent Claim

Catalysts for the production of ethylene oxide from ethylene and oxygen based on α - Al_2O_3 as the support material and silver as the active mass, characterised by the fact that the catalysts' content of alkali-soluble Si compounds is below 0.001 wt-% calculated as SiO_2 and relative to the total weight of the catalyst.

Supported catalysts for the production of ethylene oxide

The present invention relates to improved supported catalysts for the production of ethylene oxide from ethylene and oxygen.

The conversion of ethylene and oxygen to ethylene oxide using silver-containing supported catalysts is generally known. The catalysts which are suitable for this reaction and the numerous modifications as regards their chemical composition, physical properties and method of preparation are also well-known from the patent literature and the rest of the technical literature so it is unnecessary to set out the prior art in detail.

In general these catalysts contain as their principal active constituent ca 2-12 wt-% of metallic silver, relative to their total weight, plus various modifying agents - principally alkali-metal compounds - in smaller amounts as promoters, which basically produce an increase in selectivity, ie raise the yield of ethylene oxide per unit of oxygen reacting.

Support materials proposed up to now include clay, bauxite, kieselguhr, graphite, pumice and aluminium oxide. Although strictly speaking a support material is inert towards the catalysed reaction it is nevertheless frequently not without influence on the properties of the catalyst, either by activating or deactivating it or in relation to its mechanical properties. For these reasons α - Al_2O_3 has up to now proved particularly beneficial as a support material.

Nevertheless catalysts of this kind leave something to be desired in so far as the thoroughly satisfactory activities and selectivities achievable with them cannot be maintained at their original level over long periods of operation.

The aim of the invention was therefore to deal with this drawback.

It has been found that with such supported catalysts suitable for the production of ethylene oxide from ethylene and oxygen based on α - Al_2O_3 as the support material and silver as the active mass particularly long operating periods without large activity or selectivity penalties can be achieved if their content of alkali-soluble Si compounds is below 0.001 wt-% calculated as SiO_2 and relative to the total weight of the catalysts.

From DE-OS¹ 19 36 233 catalyst supports for the catalysts in question are known which contain 1-6 wt-% of SiO₂ in addition to aluminium oxide but this document gives no indication of the effect of the SiO₂, let alone of its adverse properties.

By "alkaline Si compounds" is meant compounds which dissolve in an excess of 0.1 N NaOH within 10 mins at 100°C. Only Si compounds of this kind have, according to observations to date, an adverse effect on the catalyst properties, and by contrast poorly soluble silicates, for example, are harmless.

The catalysts in accordance with the invention are prepared using Si-free chemicals to produce the active mass and as the carrier material a correspondingly pure α -Al₂O₃. If α -Al₂O₃ of this quality is not obtainable commercially one starts with normal commercial α -Al₂O₃, boils it for 30 mins with an approximately equal quantity of 1 wt-% NaOH, and then washes it with totally deionised water until the moist α -Al₂O₃ has a pH below 8. α -Al₂O₃ treated in this way generally contains less than 0.0001 wt-% (= 1 ppm) of alkali-soluble Si compounds, measured as SiO₂.

In a similar way the content of alkali-soluble Si compounds in commercial α -Al₂O₃ can be reduced below 1 ppm SiO₂ if it is boiled for 10 mins with approximately the same quantity of 1 wt-% hydrofluoric acid and then washed with water until the moist α -Al₂O₃ has a pH greater than 5.

The content of alkaline Si compounds can be determined by the method described in the *Handbuch der analytischen Chemie*, Vol IV a α , pp 505 ff, Springer-Verlag, 1967: a 20 g sample of the α -Al₂O₃ to be investigated is boiled for 10 mins with 20 ml 0.1 N NaOH and the Si in the NaOH solution is determined photometrically as molybdatosilicic acid.

The support material is generally used in the form of sintered shapes such as spheres, rings and tablets 3-15 mm in diameter.

To produce the catalysts ready for use the pre-treated α -Al₂O₃ support is impregnated as usual with a solution which contains the desired quantity of silver as silver nitrate and in addition as appropriate the nitrates of promoter metals such as Li, Na, K, Rb, Cs and/or Ba, the quantity of liquid being equal to the absorptive capacity of the support. In doing this it is possible to use adjuvants such as amines in the normal way. The impregnated mass is then dried in the convection oven at 220°C until all the silver has been deposited on the support in metallic form.

Frequently such a catalyst is subsequently treated with an additional promoter to increase the selectivity. Most such catalysts fall under the following general definition:

ca 88 - 98 wt-% α -Al₂O₃
ca 2 - 12 wt-% Ag
0 - 0.035 wt-% Li, Na and/or K
0 - 0.025 wt-% Cs (applied in a subsequent treatment)

As regards the promoters the ones mentioned here are only the examples which are preferred in industry. In principle the catalysts can also contain other or additional promoters because according to observations to date the beneficial effect in accordance with the invention is always to be expected when the content of alkali-soluble Si compounds is below the stated limit.

This effect consists of the lengthening of the service life of the catalyst, ie the period after which for economic reasons - because of a lack of selectivity and/or activity - regeneration of the catalyst is necessary. This lengthening of the service life is estimated at at least one year.

The selectivity *S* is in general the yield of ethylene oxide relative to the amount of ethylene which has reacted. Since the oxygen conversion rate is general held at 50% the measured selectivity is designated *S*₅₀.

A measure of the activity *A* of the catalyst is the temperature at which with constant throughput through the reactor an oxygen conversion rate of 50% is achieved. This measure is designated *A*₅₀.

¹ Translator's note: "OS" = "Offenlegungsschrift" = published, unexamined patent application.

The production of ethylene oxide can, moreover, be carried out under any arbitrarily chosen conditions within the general conditions for the gas-phase reaction of ethylene with oxygen, ie with a gas mixture which in addition to inert gases such as methane, ethane, argon, helium and nitrogen contains 3-80 vol-% of ethylene and 2-20 vol-% of oxygen, a temperature of 200-300°C under a pressure of 1-50 bar and with a catalyst load factor of 500-15000 litres of gas mixture per hour per kilogram of catalyst. As a rule it is advisable to use 0.1-10 ppm of a halogenated hydrocarbon such as vinyl chloride in the gas mixture as well.

Example 1

Production of various catalysts

The production of each catalyst was based on 1 kg of a support material (T) consisting of sintered α - Al_2O_3 rings 7.5 mm in diameter. This material was impregnated with a solution of 139 g of silver nitrate, 120 g of 2-butylamine, 1.4 g of lithium nitrate and 29-35 g of water, the quantity of liquid corresponding exactly to the absorptive capacity of the support material. This impregnated material was then dried for 15 mins at 220°C in the convection oven so that the silver was precipitated in metallic form on the support. The catalyst obtained in this way was then dosed with caesium by impregnating it with a solution consisting of 16.4 mg of caesium hydroxide, 0.5 g dodecylamine and 16.2 g methanol and then dried at 220°C under nitrogen.

The catalysts (K) so produced, which differed only in the silicon content of the support material, had the following composition:

ca 92 wt-% α - Al_2O_3 as support material
8.1 wt-% silver
0.015 wt-% lithium (calculated as metal)
0.015 wt-% caesium (calculated as metal)

The support materials used were:

T₀ (as a comparison)

- commercial material containing 110 ppm of alkali-soluble Si compounds, calculated as SiO_2 ;

T₁ (in accordance with the invention)

- high-purity commercial material containing < 1 ppm of alkali-soluble Si compounds;

T₂ (in accordance with the invention)

- the support material T₀ was boiled for 30 mins with 1 litre of 1 wt-% sodium hydroxide solution and then washed until neutral with totally deionised water; as a result of this treatment the content of alkali-soluble Si compounds fell to below 1 ppm;

T₃ (in accordance with the invention)

- the support material T₀ was boiled for 10 mins with 1 litre of 1 wt-% hydrofluoric acid and then washed until neutral with totally deionised water; as a result of this treatment the content of alkali-soluble Si compounds fell to below 1 ppm.

Example 2

Test of catalysts under practical conditions

For the tests a sample of each of the catalysts K₀ - K₃ defined by the support materials T₀ - T₃ was size-reduced to an average particle size of 0.5 mm. 10 ml (bulk volume) of each sample was exposed for one hour in a test reactor with an internal diameter of 5 mm under a pressure of 15 bar to 30 litres (standard conditions) of a gas mixture consisting of 28 vol-% of ethylene, 8 vol-% of oxygen, 2 ppm of vinyl chloride and the rest nitrogen, the temperature being set so that 50% oxygen consumption was achieved. This temperature is a measure of the activity A₅₀. The yield of ethylene oxide corresponding to this 50% oxygen consumption is the selectivity S₅₀.

The results of these tests after runs lasting 2 days and two weeks are summarised in the following table.

Catalyst		Support alkali-soluble SiO ₂ content	S ₅₀ (%) after		A ₅₀ (°C) after	
			2 days	2 weeks	2 days	2 weeks
K ₀	T ₀	110	81.6	80.7	219	221
K ₁	T ₁	1	81.7	81.4	218	218
K ₂	T ₂	1	81.7	81.5	218	218
K ₃	T ₃	1	81.4	81.4	219	219

It can be seen that the activity A₅₀ remained constant in the case of the catalysts in accordance with the invention while the loss of activity in the case of the reference catalyst had to be compensated for by a 2°C higher temperature.

In the case of the catalysts in accordance with the invention the selectivity S₅₀ remained constant within the analytical accuracy of $\pm 0.2\%$. Compared with this the decrease in the case of K₀ was significantly greater and permits the generalisation of a loss of selectivity of more than half a percentage point.

Example 3

Model tests

The catalyst K₁ was modified with part of the lithium nitrate being replaced by lithium silicate so that the catalyst contained an artificial content of alkali-soluble silicon compounds. The catalysts K_{1'} - K_{1'''} obtained in this way were then tested as in Example 2. The table below shows graphically the adverse effect of the alkali-soluble Si compounds

Catalyst	alkali-soluble SiO ₂ content (ppm)	S ₅₀ (%) after		A ₅₀ (°C) after	
		2 days	3 days	2 days	3 days
K ₁	1	80.6	80.6	222	222
K _{1'}	200	80.0	79.4	222	223
K _{1''}	600	77.6	76.5	227	233
K _{1'''}	1000	76.3	74.5	235	247



DEUTSCHES

PATENTAMT

21 Aktenzeichen:

P 29 33 950.2-41

22 Anmeldetag:

22. 8. 79

43 Offenlegungstag:

12. 3. 81



71 Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:

Mross, Dipl.-Chem. Dr., Wolf Dieter; Titzenthaler,
Dipl.-Chem. Dr., Eckart, 6700 Ludwigshafen, DE;
Koopmann, Dipl.-Chem. Dr., Juergen, 6730 Neustadt, DE;
Vogt, Dipl.-Chem. Dr., Volker, 6706 Wachenheim, DE;
Schwarzmann, Dipl.-Chem. Dr., Matthias, 6703
Limburgerhof, DE

54 Trägerkatalysatoren für die Herstellung von Äthylenoxid.

DE 29 33 950 A 1

DE 29 33 950 A 1

Patentanspruch

- 1) Katalysatoren für die Herstellung von Äthylenoxid aus Äthylen und Sauerstoff auf der Basis von α - Al_2O_3 als Trägermaterial und von Silber als aktiver Masse, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt dieser Katalysatoren an alkalilöslichen Si-Verbindungen unter 0,001 Gew.%, berechnet als SiO_2 und bezogen auf die Gesamtmenge des Katalysators, liegt.

10

15

20

25

30

35 320/79 M1/K1 16.08.1979

BASF Aktiengesellschaft

O. Z. 0050/034000

Trägerkatalysatoren für die Herstellung von Äthylenoxid

Die vorliegende Erfindung betrifft verbesserte Trägerkatalysatoren für die Herstellung von Äthylenoxid aus Äthylen und Sauerstoff.

Es ist allgemein bekannt, Äthylen und Sauerstoff mittels Silber enthaltender Trägerkatalysatoren zu Äthylenoxid umzusetzen. Die für diese Reaktion geeigneten Katalysatoren sind in zahlreichen Modifikationen hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, ihrer physikalischen Beschaffenheit und der Verfahren zu ihrer Herstellung aus dem Patentschrifttum sowie der sonstigen Fachliteratur ebenfalls allgemein bekannt, so daß es sich erübrigt, den Stand der Technik im einzelnen darzulegen.

Im allgemeinen enthalten diesen Katalysatoren etwa 2 bis 12 Gew.%, bezogen auf ihre Gesamtmenge, metallisches Silber als aktiven Hauptbestandteil sowie diverse Modifizierungsmittel wie hauptsächlich Alkalimetallverbindungen in untergeordneter Menge als Promotoren, welche im wesentlichen eine Erhöhung der Selektivität, d.h. die Erhöhung der auf den Sauerstoffumsatz bezogenen Äthylenoxidausbeute bewirken.

Als Trägermaterialien wurden bisher u.a. Ton, Bauxit, Kieselgur, Graphit, Bimsstein und Aluminiumoxid vorgeschlagen. Obwohl es streng genommen im Wesen des Trägermaterials liegt, daß es sich bei der katalysierten Reaktion inert verhält, ist es häufig doch nicht ohne Einfluß auf die Eigenschaften des Katalysators, sei es im Sinne einer Aktivierung oder Desaktivierung oder im Hinblick auf die mechanischen Qualitäten. Aus diesen Gründen hat sich bisher α -Al₂O₃ als Trägermaterial besonders bewährt.

Allerdings lassen auch derartige Katalysatoren insofern zu wünschen übrig, als die mit ihnen erzielbaren, durchweg befriedigenden Aktivitäten und Selektivitäten im Laufe längerer Betriebszeiten nicht auf ihrer ursprünglichen Höhe gehalten werden können.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, diesem Nachteil abzuhelpfen.

Es wurde gefunden, daß sich mit solchen für die Herstellung von Äthylenoxid aus Äthylen und Sauerstoff geeigneten Trägerkatalysatoren auf der Basis von α -Al₂O₃ als Trägermaterial und von Silber als aktiver Masse besonders lange Betriebszeiten ohne größere Aktivitäts- oder Selektivitätseinbußen erzielen lassen, deren Gehalt an alkalilöslichen Si-Verbindungen unter 0,001 Gew.%, berechnet als SiO₂ und bezogen auf die Gesamtmenge der Katalysatoren, liegt.

Aus der DE-OS 19 36 233 sind zwar Katalysatorträger für die in Rede stehenden Katalysatoren bekannt, die neben Aluminiumoxid 1 bis 6 Gew.% SiO₂ enthalten, jedoch ist dieser Vorveröffentlichung kein Hinweis auf den Einfluß des SiO₂, geschweige denn auf dessen nachteilige Eigenschaften zu entnehmen.

Unter alkalischen Si-Verbindungen sind solche Verbindungen zu verstehen, die sich innerhalb von 10 min bei 100°C in einem Überschuß von 0,1 n-NaOH lösen. Nur solche Si-Verbindungen haben nach den bisherigen Beobachtungen einen negativen Einfluß auf die Katalysatoreigenschaften, wogegen z.B. schwer lösliche Silikate unschädlich sind.

Man stellt die erfindungsgemäßen Katalysatoren her, indem man für die Bereitung der aktiven Masse von vornherein Si-freie Chemikalien verwendet und indem man als Trägermaterial ein entsprechend reines α -Al₂O₃ einsetzt. Sofern eine derartige α -Al₂O₃-Qualität im Handel nicht erhältlich ist, geht man von normalem handelsüblichem α -Al₂O₃ aus, kocht es 30 min lang mit etwa der gleichen Menge 1 gew.-%iger NaOH und wäscht es danach so lange mit vollentsalztem Wasser, bis das feuchte α -Al₂O₃ einen pH-Wert unter 8 hat. Auf diese Weise behandeltes α -Al₂O₃ hat meist nur noch einen Gehalt an alkalilöslichen Si-Verbindungen, der geringer als 0,0001 Gew.-% SiO₂ (= 1 ppm) ist.

Auf ähnliche Weise läßt sich der Gehalt an alkalilöslichen Si-Verbindungen in handelsüblichem α -Al₂O₃ unter 1 ppm SiO₂ senken, wenn man dieses 10 min lang mit etwa der gleichen Menge 1 gew.-%iger Flußsäure auskocht und danach solange mit Wasser auswäscht, bis der pH-Wert des feuchten Trägermaterials größer als 5 ist.

Der Gehalt an alkalischen Si-Verbindungen läßt sich nach der im Handbuch der analytischen Chemie, Band IV a α , S. 505 ff, Springer-Verlag, 1967, beschriebenen Methode ermitteln, indem man eine Probe von 20 g des zu untersuchenden α -Al₂O₃ mit 20 ml 0,1 n-NaOH 10 min lang kocht und das Si in der NaOH-Lösung photometrisch als Molybdatokieselsäure bestimmt.

Das Trägermaterial wird in der Regel in Form gesinterter Formkörper wie Kugeln, Ringen und Tabletten von 3 bis 15 mm Durchmesser eingesetzt.

- 5 Zur Herstellung der gebrauchsfertigen Katalysatoren imprägniert man den vorbehandelten α - Al_2O_3 -Träger wie üblich mit einer Lösung, welche die gewünschte Menge Silber als Silbernitrat und daneben gegebenenfalls die Nitrate von Promotor-Metallen wie beispielsweise Li, Na, K, Rb, Cs und/oder Ba enthält, wobei die Flüssigkeitsmenge dem Aufnahmevermögen des Trägers entspricht. Hierbei kann man in bekannter Weise Hilfsstoffe wie Amine mitverwenden. Anschließend trocknet man die imprägnierte Masse im Umluftofen bei 220°C solange, bis sich alles Silber in metallischer Form auf dem Träger abgeschieden hat.

- Häufig wird ein derartiger Katalysator zur Selektivitätserhöhung dann noch mit einem zusätzlichen Promotor nachbehandelt. Die meisten derartigen Katalysatoren fallen unter folgende allgemeine Definition:

- rd. 88 bis 98 Gew. % α - Al_2O_3
rd. 2 bis 12 Gew. % Ag
0 bis 0,035 Gew. % Li, Na und/oder K
25 0 bis 0,025 Gew. % Cs (durch Nachbehandlung aufgebracht)

- Hinsichtlich der Promotoren handelt es sich jedoch lediglich um die in der Technik bevorzugten Beispiele. Grundsätzlich können die Katalysatoren auch andere oder zusätzliche Promotoren enthalten, denn nach den bisherigen Beobachtungen ist der vorteilhafte erfindungsgemäße Effekt stets zu erwarten, wenn der Gehalt an alkalilöslichen Si-Verbindungen unterhalb der angegebenen Grenze liegt.

Dieser Effekt besteht in der Verlängerung der Katalysatorstandzeit, also derjenigen Zeitspanne, nach welcher aus wirtschaftlichen Gründen wegen mangelnder Selektivität und/oder Aktivität eine Katalysatorregenerierung erforderlich ist.

- 5 Diese Standzeitverlängerung beträgt schätzungsweise mindestens ein Jahr.

Die Selektivität S ist allgemein die auf das umgesetzte Äthylen bezogene Ausbeute an Äthylenoxid. Da der Sauerstoffumsatz in der Regel auf 50 % gehalten wird, wird die hier
10 gemessene Selektivität als S_{50} bezeichnet.

Eine Maßzahl für die Aktivität A des Katalysators ist diejenige Temperatur, bei welcher bei gleichbleibendem Durchsatz
15 durch den Reaktor ein Sauerstoffumsatz von 50 % erzielt wird. Diese Maßzahl wird als A_{50} bezeichnet.

Die Herstellung des Äthylenoxids kann im übrigen im Rahmen der allgemeinen Bedingungen für die Gasphasenreaktion von
20 Äthylen mit Sauerstoff auf beliebige Weise vorgenommen werden, also mit einem Gasgemisch, das neben inerten Gasen wie Methan, Äthan, Argon, Helium und Stickstoff 3 bis 80 Vol.% Äthylen und 2 bis 20 Vol.% Sauerstoff enthält, einer Temperatur von 200 bis 300 °C unter einem Druck von 1 bis 50 bar
25 und mit einer Katalysatorbelastung von 500 bis 15000 l Gasgemisch pro Stunde und pro Kilogramm Katalysator. In aller Regel empfiehlt es sich, 0,1 bis 10 ppm eines halogenierten Kohlenwasserstoffs, wie Vinylchlorid im Gasgemisch mitzuverwenden.

30

Beispiel 1

Herstellung verschiedener Katalysatoren

Jeweils 1 kg eines Trägermaterials T , das aus gesinterten
35 γ - Al_2O_3 -Ringern von 7,5 mm Durchmesser bestand, wurde mit

7
einer Lösung aus 139 g Silbernitrat, 120 g 2-Butylamin,
1,4 g Lithiumnitrat und 29-35 g Wasser imprägniert, wobei
die Flüssigkeitsmenge gerade dem Aufnahmevermögen des
Trägermaterials entsprach. Dieses imprägnierte Material
5 wurde sodann 15 min lang bei 220°C im Umluftofen getrock-
net, wobei sich das Silber in metallischer Form auf dem
Träger abschied. Der so erhaltene Katalysator wurde an-
schließend mit Caesium dotiert, indem er mit einer Lösung
aus 16,4 mg Caesiumhydroxid, 0,5 g Dodecylamin und 16,2 g
10 Methanol imprägniert und anschließend bei 200°C unter
Stickstoff getrocknet wurde.

Die fertigen Katalysatoren K, die sich nur durch ihren Si-
licium-Gehalt im Trägermaterial unterschieden, hatten fol-
15 gende Zusammensetzung:

rd.92	Gew.% α -Al ₂ O ₃ als Trägermaterial
8,1	Gew.% Silber
	0,015 Gew.% Lithium (als Metall gerechnet)
20	0,015 Gew.% Caesium (als Metall gerechnet)

Als Träger wurden verwendet:

T₀ (zum Vergleich)
25 - handelsübliches Material mit einem Gehalt von
110 ppm alkalilöslicher Si-Verbindungen, berech-
net als SiO₂;

T₁ (erfindungsgemäß)
30 - handelsübliches hochreines Material mit einem
Gehalt von < 1 ppm alkalilöslicher Si-Verbindun-
gen;

35

T_2 (erfindungsgemäß)

- der Träger T_0 wurde 30 min lang mit 1 l
1 gew.-%iger Natronlauge ausgekocht und danach
mit vollentsalztem Wasser neutralgewaschen;
durch diese Behandlung sank der Gehalt an alka-
lilöslichen Si-Verbindungen unter 1 ppm;

 T_3 (erfindungsgemäß)

- der Träger T_0 wurde 10 min lang mit 1 l
1 gew.-%iger Flußsäure ausgekocht und danach mit
vollentsalztem Wasser neutralgewaschen; durch
diese Behandlung sank der Gehalt an alkalilösli-
chen Si-Verbindungen unter 1 ppm.

Beispiel 2

Katalysatortest unter praktischen Bedingungen

Je eine Probe der durch das Trägermaterial $T_0 - T_3$ defi-
nierten Katalysatoren $K_0 - K_3$ wurde für Testversuche auf
eine mittlere Korngröße von 0,5 mm zerkleinert. Jeweils
10 ml (Schüttvolumen) dieser Masse wurden in einem Testre-
aktor von 5 mm Innendurchmesser stündlich unter 15 bar
Druck mit 30 l (Normalbedingungen) eines Gasgemisches aus
28 Vol.-% Äthylen, 8 Vol.-% Sauerstoff, 2 ppm Vinylchlorid
und dem Rest Stickstoff beschickt, wobei die Temperatur so
eingestellt wurde, daß ein 50 %-iger Sauerstoffumsatz
erzielt wurde. Diese Temperatur ist eine Maßzahl für die
Aktivität A_{50} . Die auf den 50 %-igen Sauerstoffumsatz
bezogene Äthylenoxidausbeute ist die entsprechende Selekti-
vität S_{50} .

Die Ergebnisse dieser Versuche nach 2-tägiger und 2-wöchi-
ger Betriebszeit sind in folgender Tabelle zusamme-
stellt.

Kat.	Träger	SiO ₂ -Ge- halt ⁺⁾ [ppm]	S ₅₀ [%]		A ₅₀ [°C]	
			nach 2 Tagen	nach 2 Wochen	nach 2 Tagen	nach 2 Wochen
K ₀	T ₀	110	81,6	80,7	219	221
K ₁	T ₁	1	81,7	81,4	218	218
K ₂	T ₂	1	81,7	81,5	218	218
K ₃	T ₃	1	81,4	81,4	219	219

⁺⁾ alkalilöslich

Wie man erkennt, ist die Aktivität A₅₀ bei den erfindungs-
gemäßen Katalysatoren auf gleichem Niveau geblieben, woge-
gen der Aktivitätsverlust beim Vergleichskatalysator durch
eine um 2°C höhere Temperatur kompensiert werden mußte.

Die Selektivität S₅₀ blieb bei den erfindungsgemäßen Kata-
lysatoren im Rahmen der Analysengenauigkeit von $\pm 0,2\%$
konstant. Im Vergleich dazu ist die Abnahme bei K₀ wesent-
lich größer und gestattet die Verallgemeinerung eines
Selektivitätsverlustes von mehr als einem halben Prozent-
punkt.

Beispiel 3

Modellversuche

Der Katalysator K₁ wurde in der Weise abgewandelt, daß je-
weils ein Teil des Lithiumnitrates durch Lithiumsilikat er-
setzt wurde, wodurch der Katalysator einen künstlichen Ge-

halt an alkalilöslichen Siliciumverbindungen erhielt. Die so erhaltenen Katalysatoren K_1 , - $K_{1''}$, wurden sodann analog Beispiel 2 getestet. Aus der nachstehenden Tabelle geht der negative Einfluß der alkalilöslichen Si-Verbindung anschaulich hervor.

Kat.	SiO ₂ -Ge- halt ⁺⁾ [ppm]	S ₅₀ [%] nach		A ₅₀ [°C] nach	
		2 Tagen	3 Tagen	2 Tagen	3 Tagen
K ₁	1	80,6	80,6	222	222
K _{1'}	200	80,0	79,4	222	223
K _{1''}	600	77,6	76,5	227	233
K _{1'''}	1000	76,3	74,5	235	247

⁺⁾ alkalilöslich